

Спектры комбинационного рассеяния света титаната кадмия

© В.И. Торгашев, Ю.И. Юзюк, В.Б. Широков, В.В. Леманов*, И.Е. Спектор**

Ростовский государственный университет,
344090 Ростов-на-Дону, Россия

* Физико-технический институт им. А.Ф. Иоффе Российской академии наук,
194021 Санкт-Петербург, Россия

** Институт общей физики Российской академии наук,
117942 Москва, Россия

(Поступила в Редакцию 22 июня 2004 г.)

Впервые получены поляризованные спектры комбинационного рассеяния света монокристаллических образцов CdTiO_3 в области частот $5 < \nu < 1000 \text{ см}^{-1}$ при температурах 10–1200 К. Основное внимание уделено низкочастотной области, где обнаружено аномальное температурное поведение нескольких фононных мод. Высокотемпературными исследованиями выявлено существование четырех фононов с характерным для мягких мод поведением. Эти фононы отнесены к модам, восстанавливающим кубическую симметрию решетки. Экстраполяции их температурных зависимостей позволили выдвинуть гипотезу о существовании цепочки из трех гипотетических высокотемпературных фазовых переходов, аналогичных тем, что наблюдаются собственно в перовските CaTiO_3 . При температурах ниже 78 К спектр комбинационного рассеяния обогащается новыми линиями, появление которых связано с полярными искажениями ячейки. На низких частотах обнаружено три линии с аномальным поведением осцилляторных параметров, которое характерно для мягких мод в сегнетоэлектрических фазах. Предполагается возможность существования нескольких разных полярных состояний при низких температурах.

Работа проводилась при финансовой поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (гранты № 04-02-16228 и 03-02-16720), а также при частичной финансовой поддержке по грантам Президента РФ НШ-2168.2003.2 и НШ-1415.2003.2.

1. Введение

Разнообразные по природе фазовые переходы (сегнетоэлектрические, антисегнетоэлектрические, с орбитальным и магнитным упорядочением и т.д.) в кристаллах типа перовскита и его структурных производных продолжают вызывать интерес к исследованию свойств этих кристаллов. Это обусловлено не только тем, что фундаментальная природа причин, вызывающих наблюдаемые явления, до сих пор не вполне ясна, но и разнообразными техническими применениями соединений этого типа [1].

Титанат кадмия (CdTiO_3) крайне мало изучен экспериментально по сравнению с другими „родственными“ соединениями. Сегнетоэлектрические свойства CdTiO_3 ниже 50 К были обнаружены Смоленским [2–4] и позднее подтверждены Хегенбартом [5,6]. Недавно интерес к экспериментальному исследованию CdTiO_3 возобновился. Пики диэлектрической проницаемости были зафиксированы при $\sim 77 \text{ К}$ как на керамических образцах, так и на монокристаллах [7–11]. Более того, ниже этих температур наблюдались петли диэлектрического гистерезиса [7,9–11]. Значение спонтанной поляризации в насыщении составило $P_s = 9 \cdot 10^{-7} \text{ С/см}^2$, что на порядок меньше величины P_s в титанате бария. В работе [10] предполагалось, что этот сегнетоэлектрический фазовый переход происходит вблизи трикритической точки с критическим индексом $\beta = 0.25$ [10]. Исследования двулучепреломления (Δn_i) в широкой области температур на монокристаллах подтвердили наличие фазового перехода при 83 К, где температурный ход

$\Delta n_i(T)$ резко меняет монотонный характер зависимости [12] с гистерезисом примерно 3 К. Авторы [12] относят этот фазовый переход к первому роду. Отметим, что гистерезис на диэлектрических зависимостях составляет менее 1 К [10]. Температурный ход $\Delta n_i(T)$ при температурах выше T_c является монотонно спадающим вплоть до 1200 К [12], хотя в [13] отмечен небольшой излом в области температур 473–523 К, где наблюдался и резкий рост диэлектрической проницаемости, но это поведение авторы относят к влиянию структурных дефектов.

Рентгенографические исследования CdTiO_3 , выполненные на монокристаллах [14,15], показали, что данный перовскит имеет центросимметричную структуру, описываемую пространственной группой $Pnma$ (структурный тип GdFeO_3), что отличается от [13,16]. Элементарная ячейка содержит четыре формульные единицы CdTiO_3 ($Z = 4$). Ромбическое искажение ячейки CdTiO_3 аналогично тому, что имеет место собственно в перовските CaTiO_3 [17] как результат нескольких высокотемпературных фазовых переходов. Отметим, однако, что достоверно высокотемпературные фазовые переходы в CdTiO_3 до сих пор не зафиксированы, несмотря на сообщения [18,19], которые к надежным отнести нельзя ввиду высокой проводимости образцов при высоких температурах и склонности к реконструктивным переходам в структурный тип ильменита [20]. Особенностью этих высокотемпературных переходов является то, что возникающие искажения можно удовлетворительно описать „чистыми вращениями“ жестких октаэдров TiO_6 вокруг разных кристаллографических осей [21,22].

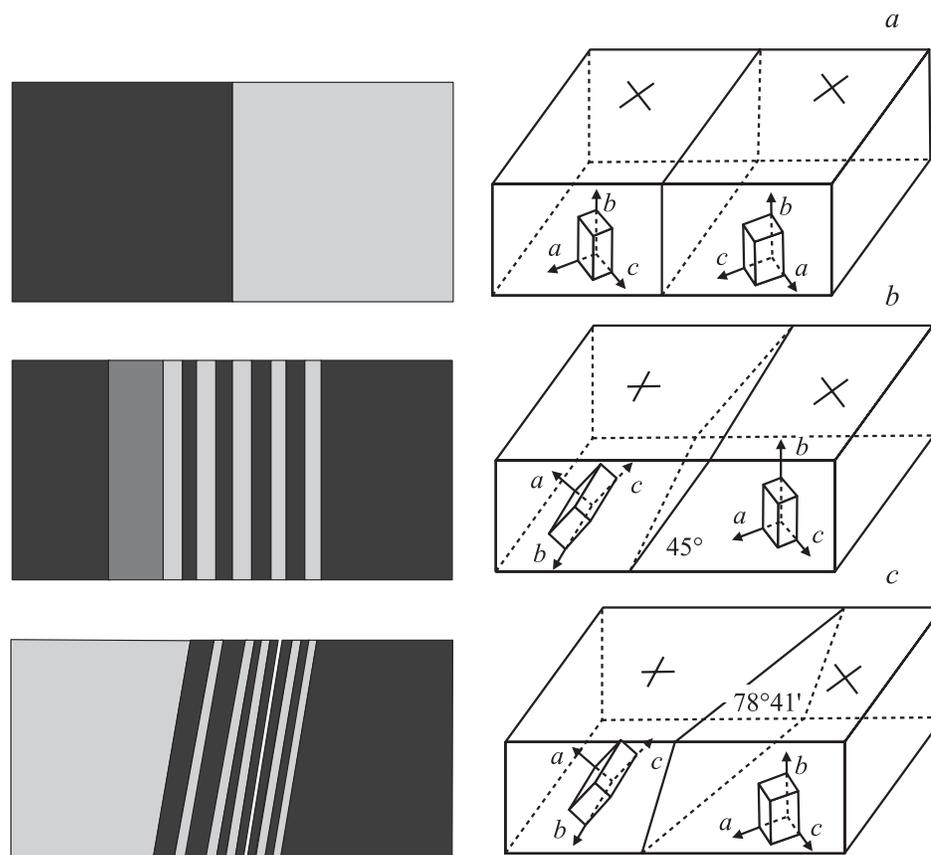


Рис. 1. Схематическое изображение поля в микроскопе и соответствующих двойников с указанием ориентации осей ромбической ячейки относительно граней кристалла CdTiO_3 . *a* — двойники типа I, *b* — двойники типа II, *c* — двойники типа III. Крестиками обозначены направления погасания света, распространяющегося вдоль оси, перпендикулярной большой грани кристаллической пластинки.

Очень мало сведений имеется в литературе о динамических свойствах кристаллической решетки. Мы обнаружили лишь фрагментарные упоминания о фоновых спектрах в работах [7,23]. В [24,25] исследованы колебательные спектры ильменитной модификации CdTiO_3 .

В настоящей работе представлены результаты исследований CdTiO_3 методом комбинационного рассеяния света (КРС), выполненных на моно- и полидоменных кристаллах в температурной области 10–1200 К и частотном диапазоне 5–1000 cm^{-1} . Особое внимание уделено низкочастотной области спектров. Количественно установлена картина температурного поведения мод, при описании спектров моделью аддитивных осцилляторов.

2. Эксперимент

Для роста кристаллов была применена методика, описанная в [26,27] для кристаллизации пластинчатых форм CdTiO_3 перовскитной модификации. Использовался растворитель системы KF-KVO_3 , имеющий температуру плавления эвтектики примерно 770 К при 27%mol. KF, что позволило снизить температуру

начала кристаллизации до 1270–1300 К и тем самым стабилизировать расплав.

Опыты проводились в платиновом тигле с объемом расплава 50 cm^3 . Лучшие кристаллы получены при использовании состава: 1.4 CdTiO_3 : 6.9 KF : 2.5 KVO_3 (стартовый состав в граммах). Гомогенизация расплава достигалась за 1.5–2 часа при температурах 1290–1310 К и периодическом перемешивании, охлаждение его проводилось со скоростью 6–8 К/ч до 1140–1170 К. После слива маточного расплава кристаллы медленно охлаждались и затем отмывались разбавленной HCl .

Получены прозрачные пластины CdTiO_3 янтарного цвета высокого оптического качества с максимальной площадью 7×10 mm^2 и толщиной от 10 до 200 μm . Анализ состава монокристаллов проводился на растровом электронном микроскопе-микроанализаторе „Самебах-Миско“ с применением стандартной методики введения поправок {ZAF}. Содержание посторонних примесей было меньше 0.1–0.15 mol.%. Проведенные рентгеноструктурные исследования не обнаружили рефлексов, характерных для структуры ильменитной модификации CdTiO_3 . Определена псевдомоноклинная перовскитоподобная ячейка с параметрами $a = c = 3.791 \text{ \AA}$,

$b = 3.809 \text{ \AA}$, $\beta = 91^\circ 11.6'$, что близко к результатам [14,15].

Большинство очень тонких (до $20 \mu\text{m}$) пластинчатых монокристаллов CdTiO_3 , исследованных при комнатной температуре в поляризованном свете, являлись монокристаллами. В более толстых образцах наблюдалась доменная структура. Характер погасания света относительно грани образцов был в основном симметричный, однако наблюдались пластины и с параллельным погасанием. Обнаружены двойники трех типов [26]. Двойники типа I наблюдались в кристаллах с симметричным погасанием. Поляризованный свет распространялся вдоль направления $[010]$ ромбической ячейки в обоих компонентах двойника. Граница двойникования параллельна плоскости (100) псевдокубической ячейки. Двойники типа II и III обнаружены в кристаллах со смешанным погасанием (одна компонента двойника проявляет параллельное, а другая — симметричное погасание). В двойнике типа II междвойниковая граница направлена под углом 45° к развитой грани кристалла и параллельна плоскости (110) псевдокубической ячейки. Граница двойникования в двойниках типа III, являющаяся плоскостью (151) , проходит под углом $78^\circ 41'$ к развитой грани кристалла [26]. Схема двойников приведена на рис. 1. Использование микро-КРС техники позволяло получать спектры из отдельных „толстых“ двойников.

Спектры КРС возбуждались поляризованным излучением лазера марки „Coherent INNOVA 90 Ar⁺ laser ($\lambda = 514.5 \text{ nm}$)“ и анализировались спектрометром марки „Jobin Yvon T64000“, оборудованным CCD-ячейкой (charge coupled device). Поляризованные спектры были измерены на тщательно ориентированных образцах с лабораторной системой координат, параллельной ячейке кубического перовскита: $X \parallel [100]$, $Y \parallel [010]$ и $Z \parallel [001]$. Спектры получены в геометрии обратного рассеяния с использованием микроскопа, фокусирующего падающее на образец излучение, что позволило собирать данные по рассеянию с пятна диаметром около $2 \mu\text{m}$. Для высокотемпературных измерений применялась ячейка „Linkam“. При проведении низкотемпературных измерений использовался проточный криостат замкнутого цикла с термостабилизирующей системой (Oxford). Образцы были естественно выращенными пластинками (площадь около $3 \times 4 \text{ mm}^2$ и толщина примерно $40 \mu\text{m}$) и не подвергались какой-либо механической обработке.

Для получения количественной информации о параметрах линий спектров была использована модель аддитивных гармонических осцилляторов с затуханием. Применением процедуры метода наименьших квадратов спектры подгонялись в соответствие с выражением

$$I(\nu) = I_b + C[n(\nu, T) + 1] \sum_i \frac{\Delta \varepsilon_i \nu_i^2 \nu \gamma_i}{(\nu^2 - \nu_i^2)^2 + \gamma_i^2 \nu^2}. \quad (1)$$

Здесь I_b — постоянный фон, C — константа, $[n(\nu, T) + 1]$ — температурный фактор Бозе–Эйнштейна, характеризующий заселенность фоновых энергетических уровней; ν_i — собственная частота, γ_i — константа затухания, $\Delta \varepsilon_i \nu_i^2$ — сила осциллятора i -й моды.

3. Кристаллическая структура CdTiO_3 и фактор-групповой анализ фононных мод

CdTiO_3 кристаллизуется в форме орторомбически искаженного перовскита и описывается пространственной группой $Pnma$ [15]. Соответствующая элементарная ячейка показана на рис. 2.

Колебательное представление для перовскитов анализировалось многократно (см., например, [28]), приведем его для удобства и здесь (см. таблицу). При этом мы используем номенклатуру (нумерация векторов и представлений) Ковалева [29] как более предпочтительную по отношению к использованной в [21,22,28,30] благодаря ее однозначности, поскольку в литературе часто встречаются ошибки при идентификации представлений. В таблицу добавлено представление вращения на (b) -позиции, чтобы выделить соответствующий механизм для жестких октаэдров TiO_6 . Ротационные искажения структуры, происходящие в CdTiO_3 при высоких

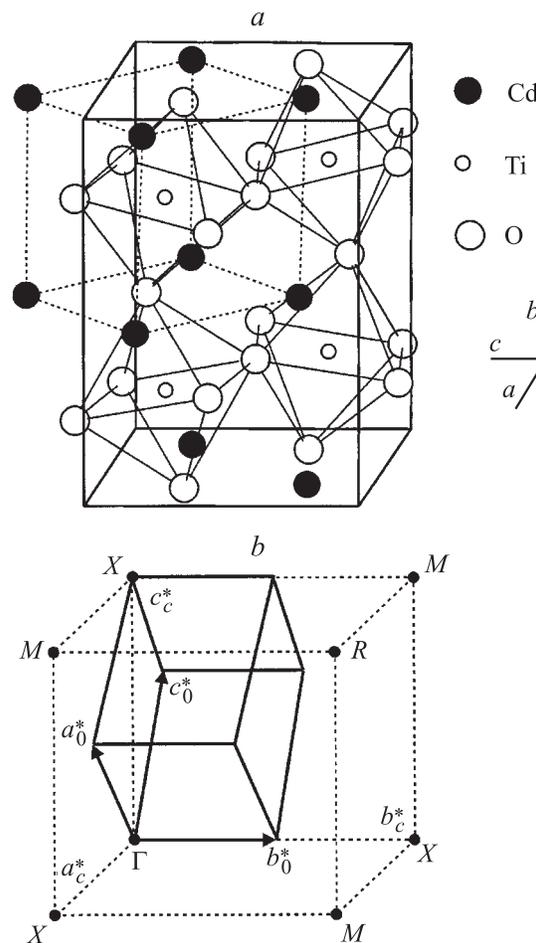


Рис. 2. Элементарная ячейка (a) и зона Бриллюэна (b) ромбической полиморфной модификации CdTiO_3 (сплошные линии) и их соотношение с идеальной кубической ячейкой (штриховые линии). Буквами на части b выделены точки кубической зоны, перебрасываемые в центр ромбической зоны в результате ротационных искажений структуры.

Состав представлений на позициях атомов перовскитной структуры (пространственная группа $Pm3m$)

Позиция (волновой вектор)	Тип представления	Состав представлений по точкам зоны Бриллюэна			
		k_{10} (X -точка)	k_{11} (M -точка)	k_{13} (R -точка)	k_{12} (Γ -точка)
(a): (000)	Смещение	$\tau_4 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_{10}$	τ_{10}	τ_{10}
(b): (1/2 1/2 1/2)	Смещение	$\tau_1 + \tau_9$	$\tau_6 + \tau_{10}$	τ_7	τ_{10}
	Вращение	$\tau_2 + \tau_{10}$	$\tau_5 + \tau_9$	τ_8	τ_9
(c): (1/2 1/2 0)	Смещение	$\tau_1 + \tau_4 + \tau_6 +$ $+ 2\tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_5 + \tau_6 +$ $+ \tau_7 + \tau_9 + \tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_8 +$ $+ \tau_{10}$	$\tau_8 + 2\tau_{10}$
Суммарно: (a), (b), (c)	Смещение	$2\tau_1 + 2\tau_4 + \tau_6 +$ $+ 3\tau_9 + 2\tau_{10}$	$\tau_1 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5 + 2\tau_6 +$ $+ \tau_7 + \tau_9 + 3\tau_{10}$	$\tau_4 + \tau_6 + \tau_7 +$ $+ \tau_8 + 2\tau_{10}$	$\tau_8 + 4\tau_{10}$

Примечание. Номера представлений и волновых векторов приняты в символике [29].

температурах, приводят к свертке зоны Бриллюэна и „перебросу“ фононов из R -, M - и X -точек кубической решетки в центр орторомбической зоны (рис. 2, b). Соответствующие корреляции приведены на рис. 3.

4. Экспериментальные результаты и их обсуждение

Из корреляционной диаграммы на рис. 3 следует, что фононы из R -, M - и X -точек зоны Бриллюэна активизируются в спектрах первого порядка после соответствующих фазовых переходов с мультипликацией объема кубической ячейки. В результате при комнатной температуре можно ожидать 24 линии в спектре КРС с $7A_g + 5B_{1g} + 7B_{2g} + 5B_{3g}$ разбиением по типам симметрии и 25 полярных фононов $9B_{1u} + 7B_{2u} + 9B_{3u}$, которые активны только в спектрах ИК поглощения из-за центросимметричности кристалла. Подчеркнем, что все КР-активные фононы в CdTiO_3 ведут свое происхождение из мод на границах зоны Бриллюэна кубической фазы.

4.1. Общая структура спектров и симметричная классификация линий. Поляризованные спектры КРС от монокристаллического образца CdTiO_3 были получены в схеме 180° рассеяния для всех возможных комбинаций векторов \mathbf{E} поля падающей и рассеянной монохроматической волны лазера относительно осей кристалла. Как следует из рис. 1, поляризованные спектры можно получить от отдельных доменов. Экспериментально удобно было использовать те домены, где ось b орторомбической ячейки нормальна к большой естественной грани (010) образца, а оси a и c образуют угол 45° с двумя другими естественными гранями. В этом случае, чтобы проанализировать экспериментальные спектры, необходимо трансформировать обычные тензоры КР для точечной группы D_{2h} путем их преобразования в соответствии с вращением на 45° вокруг оси b . Эта процедура приводит к следующему виду тензоров в системе координат, привязанной к

естественной границе кристалла:

$$\begin{bmatrix} a & 0 & 0 \\ 0 & b & 0 \\ 0 & 0 & c \end{bmatrix} \Rightarrow \frac{1}{2} \begin{bmatrix} (a+c) & 0 & (a-c) \\ 0 & 2b & 0 \\ (a-c) & 0 & (a+c) \end{bmatrix} A_g;$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & e \\ 0 & 0 & 0 \\ e & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \begin{bmatrix} -e & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & e \end{bmatrix} B_{2g};$$

$$\begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & d & 0 \\ d & 0 & d \\ 0 & d & 0 \end{bmatrix} B_{1g};$$

$$\begin{bmatrix} 0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} \Rightarrow \frac{1}{\sqrt{2}} \begin{bmatrix} 0 & -f & 0 \\ -f & 0 & f \\ 0 & f & 0 \end{bmatrix} B_{3g}.$$

Таким образом, A_g -моды можно наблюдать в спектрах yy и xz , в то время как оба типа (A_g и B_{2g}) мод могут одновременно присутствовать в спектрах xx и zz (далее будем маркировать маленькими буквами x, y, z все спектры относительно компонент преобразованных тензоров). Аналогично моды B_{1g} и B_{3g} типов симметрии экспериментально „неразличимы“. Кроме того, поскольку двойники типа I повернуты друг относительно друга на 45° вокруг оси $Y \parallel b$ в разные стороны (по и против часовой стрелки), то какая-либо симметричная идентификация мод в полидоменном образце практически невозможна. Этот недостаток устраняется путем использования в наших экспериментах методики микро-КРС измерений от отдельных доменов.

На рис. 4 приведены поляризованные спектры, полученные при комнатной температуре и различных геометриях рассеяния. Как видно, спектры представляют собой очень широкие, сильно структурированные полосы, характерные для спектров второго порядка, на фоне которых доминируют резкие резонансные пики первого порядка. Следует отметить, что рамановский отклик монокристалла CdTiO_3 очень похож на аналогичные спектры CaTiO_3 [30], если учесть, что последние были неполяризованными.

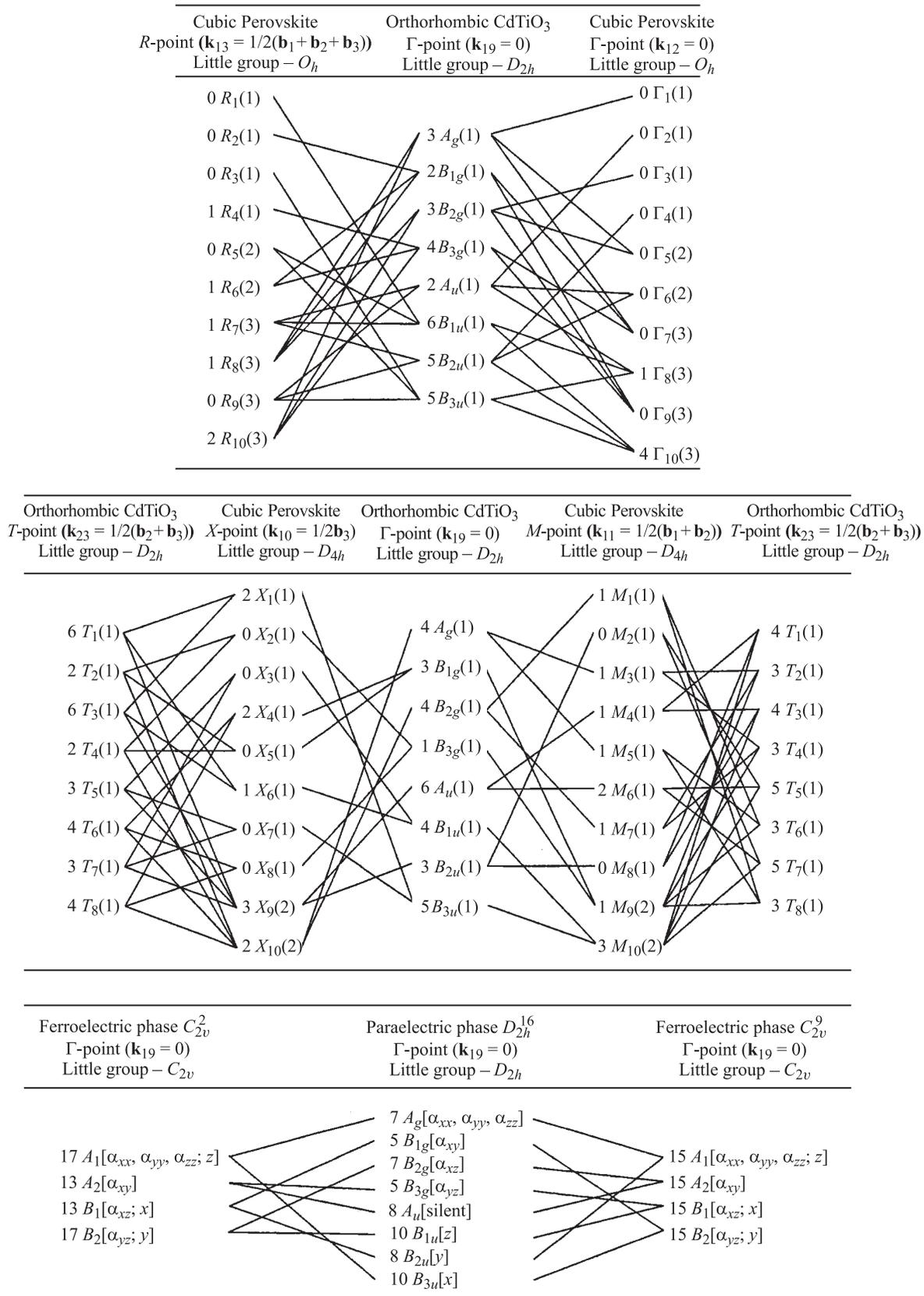


Рис. 3. Корреляция представления смещения из Γ -, X -, M -, T - и R -точек „идеального перовскита“ (симметрия O_h^1) на центр зоны Бриллюэна орторомбического CdTiO₃ (симметрия D_{2h}^{16}). Выбрана установка № 1 ($Pnma$) для группы D_{2h}^{16} . Число перед значком представления показывает, сколько раз оно входит в представление смещения. В скобках после символа представления указана степень вырождения моды. Начало координат выбрано на Cd.

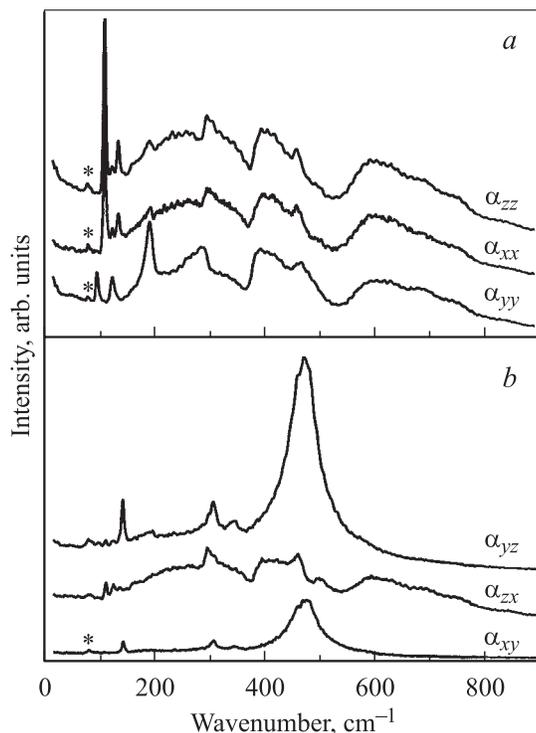


Рис. 4. Спектры комбинационного рассеяния света орторомбического монокристалла CdTiO_3 , полученные при различных конфигурационных схемах рассеяния. Приведены основные компоненты тензора поляризуемости. Температура $T = 296 \text{ K}$. Здесь и на рис. 5,7 звездочкой отмечена плазменная линия лазера.

При охлаждении образца интенсивность полос второго порядка закономерно падает, а линии первого порядка становятся более узкими. На рис. 5 приведен спектр yy при 80 K , где отчетливо идентифицируется семь узких линий на все еще сильном фоне, обусловленном процессами рассеяния высокого порядка. Узкие резонансы мы относим к ожидаемым $7A_g$ -фононным модам центра зоны Бриллюэна ромбической центросимметричной ячейки CdTiO_3 : $99, 125, 194, 299, 390, 465$ и 496 cm^{-1} . В результате сравнения спектров zz и yy на рис. 5 можно однозначно отнести пики с частотами $115, 141, 303, 392$ и 504 cm^{-1} к фононным модам B_{2g} -типа. Частоты остальных предполагаемых пиков B_{2g} в спектре zz близки к частотам линий A_g спектра yy , так что их отнесение к модам B_{2g} неоднозначно ввиду наличия возможных незначительных поляризационных нарушений при проведении эксперимента.

Хотя спектры xu и yz очень схожи, они сильно отличаются по виду от спектров, соответствующих другим компонентам тензора комбинационного рассеяния (рис. 4). Согласно фактор-групповому анализу эти спектры должны содержать по пять линий каждого симметричного типа от мод первого порядка: $5B_{1g}$ и $5B_{3g}$. Их полное индицирование затруднено даже при 80 K , поскольку при этой температуре визуально

различимы в обоих спектрах шесть резонансов при $114, 144, 307, 346, 394$ и 478 cm^{-1} (рис. 5). Следует отметить, что слабый пик на 114 cm^{-1} может быть „бликом“ („leak“) очень интенсивной линии B_{2g} . Весьма вероятно, что часть B_{1g} - и B_{3g} -мод имеет очень близкие частоты и ввиду перекрытия их контуров не могут быть собственно разрешены даже при низкой температуре. Недавние *ab initio* расчеты динамики решетки структурно родственного CaTiO_3 [30,31] подтверждают эту точку зрения, поскольку были получены очень близкие численные значения расчетных частот для решеточных мод разной симметрии. Кроме того, даже визуально определяется, что, например, линия с пиком на 478 cm^{-1} имеет сложный контур, т.е. реально она состоит из нескольких отдельных линий. В связи с этим спектр компоненты yz тензора КР был обработан в соответствии с процедурой (1), т.е. аппроксимирован суммой демпфированных гармонических осцилляторов. В результате такой обработки были выделены три независимые линии с собственными значениями частот при $459.3, 479.1$ и 509.4 cm^{-1} , которые суммарно очень хорошо описывали экспериментальный контур. Попытки разрешить контуры остальных линий в этих спектрах в пределах точности эксперимента не были успешными, и мы их идентифицируем как синглеты. Таким образом, восемь из десяти ожидаемых фононных мод симметрии B_{1g} - и B_{3g} -типа представлены в спектрах xu и yz .

На основании указанного выше мы делаем вывод, что несмотря на небольшое несоответствие с фактор-

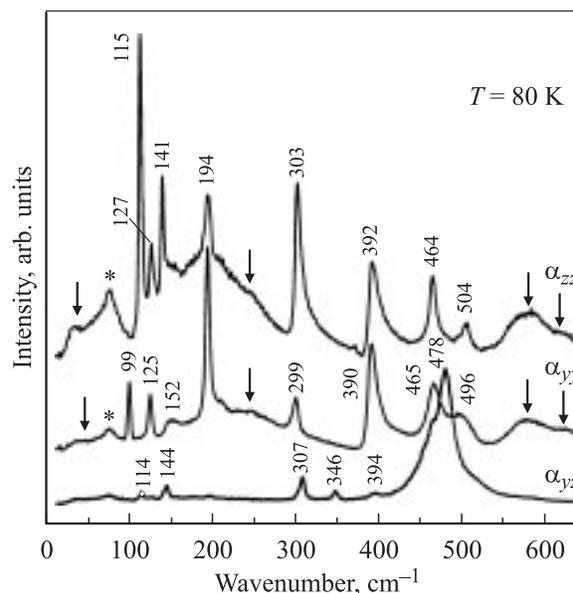


Рис. 5. Поляризованные спектры комбинационного рассеяния света орторомбического монокристалла CdTiO_3 при 80 K . В спектре yy можно наблюдать только моды A_g . В спектре zz могут присутствовать одновременно линии мод A_g и B_{2g} , а в спектре yz — моды B_{1g} и B_{3g} . Полосы спектров второго порядка отмечены стрелками.

групповыми предсказаниями полученные поляризованные спектры КРС кристалла CdTiO_3 хорошо согласуются с симметрией $R\bar{3}m$ его кристаллической решетки.

4.2. Температурная эволюция спектров. Рис. 6 демонстрирует спектры КРС CdTiO_3 , полученные при температуре 1200 К. По-прежнему они хорошо поляризованы, но очевидна доминанта полос второго порядка. Но даже при этой температуре наиболее низкочастотные линии первого порядка остаются отно-

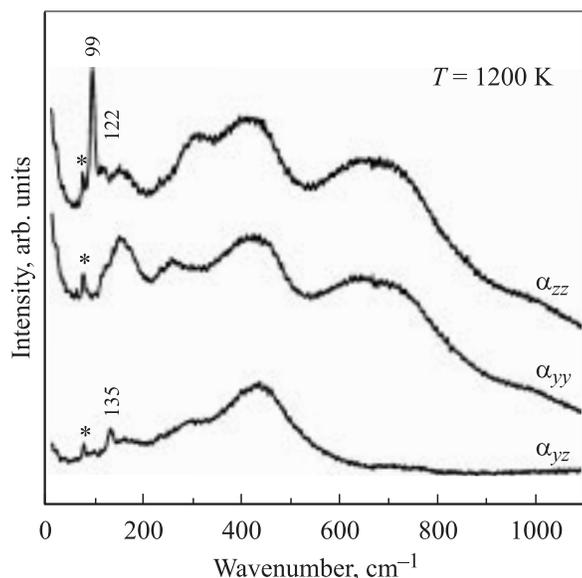


Рис. 6. Поляризованные спектры КРС кристалла CdTiO_3 при 1200 К. Звездочкой отмечена плазменная линия лазера. Очевидна доминанта спектров второго и более высокого порядка.

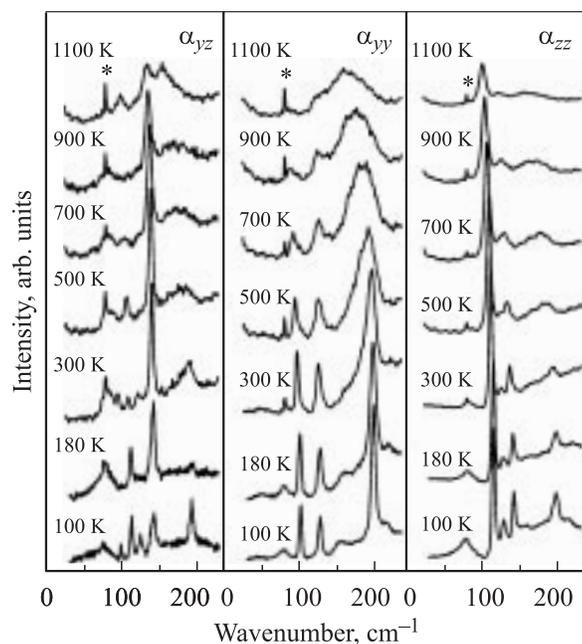


Рис. 7. Температурная эволюция низкочастотных спектров комбинационного рассеяния света в CdTiO_3 от 100 до 1100 К.

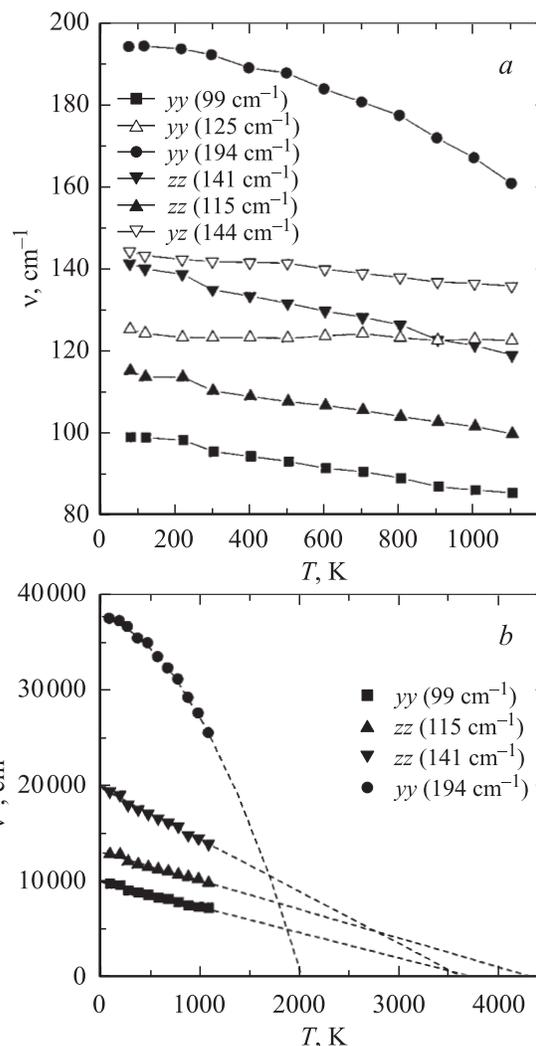


Рис. 8. Температурные зависимости частот (*a*) и их квадратов (*b*) для наиболее низкочастотных линий в спектрах КРС кристалла CdTiO_3 . Линейные экстраполяции зависимостей $\nu^2(T)$ определяют температуры гипотетических фазовых переходов второго рода при $T_1 \approx 4350$ К, $T_2 \approx 3680$ К. Для моды 194 cm^{-1} подгонка была выполнена с помощью зависимости $\nu^4(T)$, что дало $T_3 \approx 2000$ К (часть *b*). Такое поведение $\nu(T) = A(T_3 - T)^{1/4}$ характерно для ситуаций, когда фазовый переход происходит вблизи трикритической точки.

сительно узкими по сравнению с высокочастотными, которые практически „растворились“ в многочастичном континууме. Выше 1200 К поверхность кристалла начинает деградировать и спектры получить не удастся, так что ожидаемые высокотемпературные фазовые переходы должны быть изучены другими методами.

Температурная эволюция низкочастотных спектров КРС от 100 до 1100 К представлена на рис. 7. Наиболее низкочастотные линии первого порядка демонстрируют существенные сдвиги в область более низких частот. Как видно из рис. 7, низкочастотные линии A_g в спектрах yy показывают значительное уширение при нагревании образца и два нижайших резонанса практически не

видны в спектрах выше 1000 К. Важно, однако, отметить, что их частоты демонстрируют разную температурную зависимость, приведенную на рис. 8, *a*. Наиболее низкочастотный пик слегка смягчается от значения в 99 cm^{-1} при 100 К до 85 cm^{-1} при 1100 К, в то время как пиковая частота линии 125 cm^{-1} почти не зависит от температуры (в том же температурном диапазоне). Наибольший частотный сдвиг демонстрирует линия 194 cm^{-1} , которая смягчается до 160 cm^{-1} при 1200 К. Такое своеобразное поведение низкочастотных мод определенно указывает на их различный генезис из фононов граничной зоны Бриллюэна исходной кубической структуры, что показано на рис. 3. На рис. 8, *b* приведены графики $\nu^2(T)$ зависимостей для этих мягких мод. Почти линейная зависимость квадратов собственных частот фононов (ν_i^2) от $T - T_j$ является характерной чертой наличия фазового перехода второго рода. Здесь T_j — температура, при которой собственно и происходит соответствующий фазовый переход. Экстраполяции зависимостей $\nu^2(T)$ в область высоких температур предполагают возможность существования трех таких особых температурных точек (гипотетических высокотемпературных фазовых переходов). Значения этих температур, однако, очень высоки, превышают температуру плавления кристалла CdTiO_3 и не осуществимы экспериментально при обычных условиях.

В центросимметричной структуре CdTiO_3 с симметрией $Pnma$ на ИК и КР активность мод наложен альтернативный запрет, поэтому фононные моды разной четности („g“ и „u“) относительно операции инверсии нельзя наблюдать одновременно в указанных экспериментах. Запрет снимается, если в результате фазового перехода операция инверсии теряется и низкосимметричная группа симметрии принадлежит к одному из полярных классов симметрии. В таких сегнетоэлектрических фазах все моды становятся активными как в КРС, так и в ИК. В связи с этим можно ожидать „появление“ дополнительных линий в спектрах КРС первого порядка в результате сегнетоэлектрического фазового перехода. В нижней части рис. 3 рассмотрено два варианта корреляций неприводимых представлений между типами симметрии классов D_{2h} и C_{2v} . Выбор двух пространственных групп симметрии для класса C_{2v} обусловлен проведенным анализом имеющихся экспериментальных данных по диэлектрическим измерениям [8,10]. Более подробно этот вопрос будет обсуждаться в наших следующих работах.

В недавних ИК спектроскопических исследованиях титаната кальция CaTiO_3 [30] было установлено, что наиболее низкочастотными в спектрах являются три линии с симметрией B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , которые ведут свое „происхождение“ от полярного, трижды вырожденного фонона симметрии F_{1u} центра зоны Бриллюэна кубической модификации. Трехкратное вырождение с этой моды снято в результате орторомбических искажений решетки, возникающих после ряда высокотемпературных фазовых переходов. Естественно предположить из-

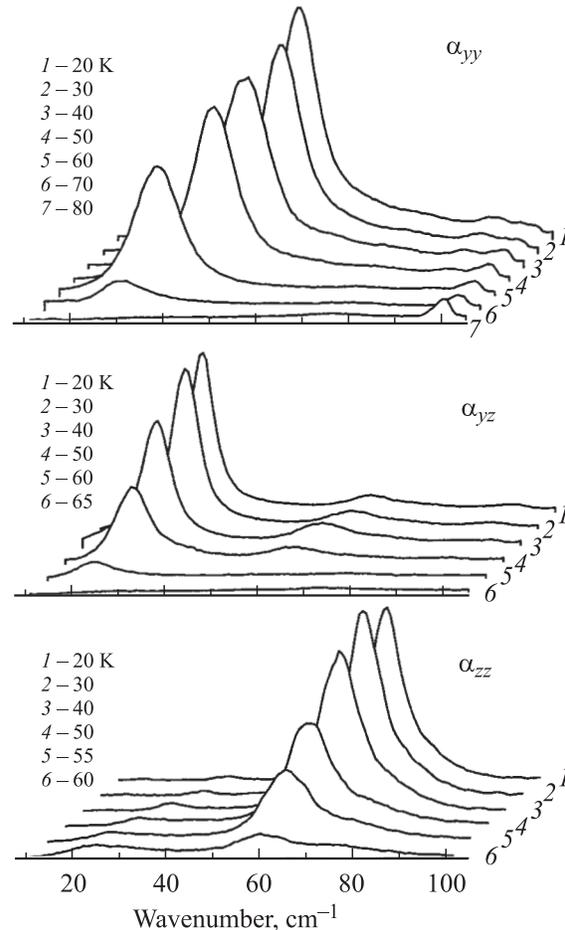


Рис. 9. Температурная эволюция низкочастотных спектров КРС от 80 до 20 К. Очевидно наблюдается „возгорание“ новых линий из фона, обусловленного процессами рассеяния высокого порядка.

за близости структур CaTiO_3 и CdTiO_3 , что такая же ситуация имеет место и в CdTiO_3 .

Если в титанате кадмия происходят фазовые переходы в полярные состояния, то в этих случаях моды B_{1u} , B_{2u} , B_{3u} , ранее только ИК активные, должны активизироваться и в спектрах КРС. Действительно, это имеет место в кристалле CdTiO_3 и продемонстрировано на рис. 9, где выделен только самый низкочастотный диапазон спектра. Выше 80 К в этом частотном диапазоне спектр первого порядка не наблюдался. Когда температура была понижена, в спектрах появились три новые линии с частотами 50 (yy), 30 (yz) и 70 cm^{-1} (zz) (даны насыщенные значения при 20 К) с очень характерной температурной эволюцией их осцилляторных параметров, приведенной на рис. 10. Видно, что при понижении температуры интенсивности линий повышаются постепенно (практически от нуля), а их частоты растут, но не от нулевых значений. Такое поведение характерно для мягких мод сегнетоэлектрической фазы после фазового перехода первого рода. Следует обратить внимание на то, что экстраполяция температурных зави-

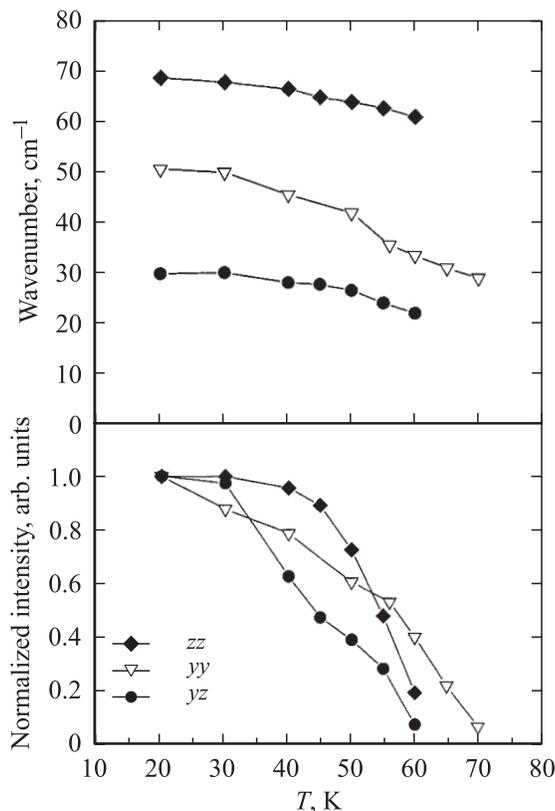


Рис. 10. Температурные зависимости частот и интегральных интенсивностей (нормализованных на их численные значения при $T = 20$ К) линий КРС, показанных на рис. 9.

симостей интегральных интенсивностей на температурную ось пересекает ее при разных численных значениях: примерно при 71 и 62 К. Данный факт может свидетельствовать о наличии в этом узком температурном интервале по крайней мере двух сегнетоэлектрических фазовых переходов со сменой направления вектора спонтанной поляризации (детально этот вопрос обсуждается в [32]).

5. Выводы

Впервые получены и исследованы поляризованные фононные спектры КРС кристалла CdTiO_3 в температурном диапазоне 10–1200 К. Приведена полная информация о компонентах тензора комбинационного рассеяния α_{ij} и выполнена симметричная идентификация линий.

Сравнение экспериментальных спектров и фактор-групповых предсказаний показало хорошую корреляцию, что позволяет сделать вывод о достоверности $Pnma$ — D_{2h}^{16} -симметрии CdTiO_3 в интервале температур от 78 до 1200 К.

Высокотемпературными исследованиями спектров КРС обнаружены полносимметричные моды (связанные с поворотами октаэдров) с характерным для мягких мод

поведением. Экстраполяция их частот в область высоких температур позволяет предположить наличие цепочки из трех гипотетических фазовых переходов. Численные значения полученных температур этих гипотетических переходов превосходят температуру плавления титаната кадмия. Поэтому делаем вывод о стабильности структурного типа GdFeO_3 для CdTiO_3 вплоть до температуры плавления. Данный вывод коррелирует с недавно выполненными *ab initio* предсказаниями [33].

При низкотемпературных исследованиях спектров КРС обнаружено „возгорание“ новых линий ниже ~ 78 К. Сделан вывод об изменении симметрии решетки до класса C_{2v} . Проведенный анализ спектров КРС и их сравнение со спектрами ИК отражения и диэлектрическими измерениями [32] позволили предположить многоступенчатую трансформацию структуры CdTiO_3 в разные полярные состояния.

Список литературы

- [1] M.E. Lines, A.M. Glass. Principles and Applications of Ferroelectrics and Related Materials. Clarendon Press, Oxford (1977). [М.Е. Лайнс и А.М. Гласс. Сегнетоэлектрики и родственные им материалы. Мир, М. (1981)].
- [2] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **70**, 405 (1950).
- [3] Г.А. Смоленский. ЖТФ **20**, 137 (1950).
- [4] Г.А. Смоленский. ДАН СССР **85**, 985 (1952).
- [5] E. Hegenbarth. Monatsber. Deutsch. Acad. Wiss. (Berlin) **1**, 411 (1959).
- [6] G. Martin, E. Hegenbarth. Phys. Stat. Solid. (a) **18**, K151 (1973).
- [7] P.-H. Sun, T. Nakamura, Y.J. Shan, Y. Inaguma, M. Itoh. Ferroelectrics **217**, 137 (1998).
- [8] Y.J. Shan, H. Mori, H. Imoto, M. Itoh. Ferroelectrics **270**, 381 (2002).
- [9] M.E. Guzhva, V.V. Lemanov, P.A. Markovin, T.A. Shuplygina. Ferroelectrics **218**, 93 (1998).
- [10] M.E. Гужва, В.В. Леманов, П.А. Марковин. ФТТ **43**, 2058 (2001).
- [11] T. Sugai, M. Wada. Jpn. J. Appl. Phys. **18**, 1709 (1979).
- [12] H. El-Mallah, B.E. Watts, B. Wanklyn. Phase Transitions **9**, 235 (1987).
- [13] Ю.В. Кабиров, М.Ф. Куприянов, Я. Дец, П. Вавжала. ФТТ **42**, 1291 (2000).
- [14] H.F. Kay, J.L. Miles. Acta Crystallogr. **10**, 213 (1957).
- [15] S. Sasaki, C.T. Prewitt, J.D. Bass, W.A. Schulze. Acta Crystallogr. Sect. C **43**, 1668 (1987).
- [16] H.D. Megaw. Proc. Phys. Soc. (London) **58**, 133 (1946).
- [17] B.J. Kennedy, C.J. Howard, B.C. Chakoumakos. J. Phys. Cond. Matter **11**, 1479 (1999).
- [18] В.М. Лебедев, Ю.Н. Веневцев, Г.С. Жданов. Кристаллография **15**, 377 (1970).
- [19] В.В. Шварцман, С.Г. Прутченко, Е.Д. Политова, С.Ю. Стефанович. Неорган. материалы **36**, 875 (2000).
- [20] B. Koulboujev, M. Kupriyanov, Yu. Kabirov. Ferroelectrics **269**, 261 (2002).

- [21] W. Cochran, A. Zia. *Phys. Stat. Solid.* **25**, 273 (1968).
- [22] K.S. Aleksandrov, J. Bartolome. *Phase Transitions* **74**, 255 (2001).
- [23] А.С. Князев, Ю.М. Поплавко, В.П. Захаров. *ФТТ* **16**, 2215 (1974).
- [24] E.J. Varan, I.L. Botto. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **448**, 188 (1979).
- [25] Н.В. Порогников, О.И. Кондратов, Л.Н. Марголин. *ЖНХ* **33**, 1377 (1988).
- [26] А.В. Улинжеев, В.Г. Смотрakov, О.Е. Фесенко, В.В. Еремкин. *Кристаллография* **30**, 1036 (1985).
- [27] В.Е. Watts, H. Dabkowska, В.М. Wanklyn. *J. Cryst. Growth* **94**, 125 (1989).
- [28] R.A. Cowley. *Phys. Rev.* **134**, A981 (1964).
- [29] О.В. Ковалев. Неприводимые представления пространственных групп. Изд-во АН УССР, Киев (1961). 153 с.
- [30] V. Zelezny, E. Cockayne, J. Petzelt, M.F. Limonov, D.E. Usvyat, V.V. Lemanov, A.A. Volkov. *Phys. Rev. B* **66**, 224 303 (2002).
- [31] E. Cockayne, В.Р. Burton. *Phys. Rev. B* **62**, 3735 (2000).
- [32] Б.П. Горшунов, А.В. Пронин, И. Куцков, А.А. Волков, В.В. Леманов, В.И. Торгашев. *ФТТ* **47**, 3, 000 (2005).
- [33] G. Fabricius, A. López García. *Phys. Rev. B* **66**, 233 106 (2002).